



PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

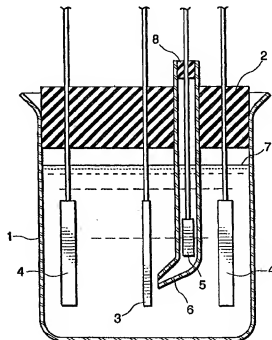
| | | |
|---|---|--|
| <p>(51) 国際特許分類 H01M 4/62, 4/02, 4/04, 10/40</p> | <p>A1</p> | <p>(11) 国際公開番号 WO00/02280</p> <p>(43) 国際公開日 2000年1月13日(13.01.00)</p> |
| <p>(21) 国際出願番号 PCT/JP99/03640</p> <p>(22) 国際出願日 1999年7月5日(05.07.99)</p> <p>(30) 優先権データ 特願平10/207208 1998年7月6日(06.07.98) JP</p> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) ティーディーケー株式会社(TDK CORPORATION)[JP/JP] 〒103-8272 東京都中央区日本橋一丁目13番1号 Tokyo, (JP)</p> <p>(72) 発明者 ; および (75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ) 黒瀬茂夫(KUROSE, Shigeo)[JP/JP] 飯島忠良(IJIMA, Tadayoshi)[JP/JP] 〒103-8272 東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケー株式会社内 Tokyo, (JP)</p> <p>(74) 代理人 弁理士 岡田正広(OKADA, Masahiro) 〒540-0010 大阪府大阪市中央区材木町1番6号 第12新興ビル8階 Osaka, (JP)</p> | <p>(81) 指定国 CN, JP, KR, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE)</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p> | |

(54)Title: ELECTRODE FOR NONAQUEOUS ELECTROLYTE BATTERY

(54)発明の名称 非水電解質電池用電極

(57) Abstract

An electrode for a nonaqueous electrolyte battery having improved charge and discharge characteristics such as discharge capacity and charge/discharge life. The electrode comprises an active material layer, which includes an active material for the positive electrode, a conductive agent and a binding agent. Crushed, expanded graphite is used as the conductive agent. The crushed graphite preferably has a median particle diameter of 0.1-40 microns. The quantity of the conductive agent in the active material layer is preferably 0.1-15 percent by weight.



放電容量及び充放電サイクル寿命等の充放電特性が改善された非水電解質電池用電極を提供する。

電極は、正極活物質、導電剤及び結合剤を少なくとも含む電極活物質層を有する。前記導電剤として、粉碎処理された膨張化グラファイトを用いる。粉碎処理された膨張化グラファイトの中心粒径は、 $0.1 \sim 4.0 \mu\text{m}$ が好ましい。電極活物質層における導電剤量は、 $0.1 \sim 15$ 重量%が好ましい。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

| | | | |
|-----------------|------------|--------------|---------------|
| AE アラブ首長国連邦 | DM ドミニカ | KZ カザフスタン | RU ロシア |
| AL アルバニア | EE エストニア | LC セントルシア | SD スーダン |
| AM アルメニア | ES スペイン | LI リヒテンシュタイン | SE スウェーデン |
| AT オーストリア | FI フィンランド | LK スリ・ランカ | SG シンガポール |
| AZ オーストラリア | FR フランス | LR リベリア | SI スロヴェニア |
| BZ アゼルバイジャン | GA ガボン | LS レソト | SK スロバキア |
| BA ボスニア・ヘルツェゴビナ | GB 英国 | LT リトアニア | SL シェラ・レオネ |
| BB バルバドス | GD グレナダ | LU ルクセンブルグ | SN セネガル |
| BE ベルギー | GE ギニア | LV ラトヴィア | SN スワジランド |
| BF ブルキナ・ファソ | GH ガーナ | MA モロッコ | TD チャド |
| BG ブルガリア | GM ガンビア | MC モナコ | TG トーゴ |
| BJ ベナン | GN ギニア | MD モルドヴァ | TJ タジキスタン |
| BR ブラジル | GW ギニア・ビサウ | MG マダガスカル | TZ タンザニア |
| BY ベラルーシ | GR ギリシャ | MK マケドニア | TM トルクメニスタン |
| CA カナダ | HR クロアチア | ML 共和国 | TR トルコ |
| CF 中央アフリカ | HU ハンガリー | ML マリ | TT トリニダード・トバゴ |
| CG コンゴ | ID インドネシア | MN モンゴル | UA ウクライナ |
| CH スイス | IE アイルランド | MR モリタニア | UG ウガンダ |
| CI コートジボアール | IL イスラエル | MW マラウイ | US 米国 |
| CM カメルーン | IN インド | MX メキシコ | UZ ウズベキスタン |
| CN 中国 | IS アイスランド | NE ニジェール | VN ヴェトナム |
| CR コスタ・リカ | IT イタリア | NL オランダ | YU ユーゴスラビア |
| CL キューバ | JP 日本 | NO ノルウェー | ZA 南アフリカ共和国 |
| CY キプロス | KE ケニア | NZ ニュージーランド | ZW ジンバブエ |
| CZ チェコ | KG キルギスタン | PL ポーランド | |
| DE ドイツ | KP 北朝鮮 | PT ポルトガル | |
| DK デンマーク | KR 韓国 | RO ルーマニア | |

明 細 書

非水電解質電池用電極

技術分野

本発明は、正極活物質、導電剤及び結合剤を含む電極活物質層を有する非水電解質電池用電極に関し、より詳しくは、放電容量及び充放電サイクル寿命等の充放電特性が改善された非水電解質電池用電極に関する。

背景技術

近年の電子分野の発展はめざましく、ビデオカメラ、液晶カメラ、携帯電話、ラップトップコンピューター、ワープロ等の小型化、軽量化が進み、それらの電源として、より小型、軽量でしかも高エネルギー密度を有する電池の開発への要求が高まっている。

従来、これらの電子機器には鉛電池やニッケルカドミウム電池が使われてきたが、これらは小型化、軽量化、高エネルギー密度化の要求に対して十分に應えることができていない。

このような要求に応える電池として、負極に金属リチウムやリチウムを吸蔵・脱離できる物質を用いる非水電解液二次電池の開発が進められ、リチウムコバルト酸化物 (LiCoO_2) を正極材料として用いたものがすでに実用化されている。この電池は、これまでの小型二次電池に比べて高電圧、かつ高エネルギー密度であるという特性を持つためコードレス機器の駆動用電源としての期待が大きく、従来の電池よりも小型軽量な二次電池を作ることができる。

また、さらなる小型化、軽量化、高エネルギー密度化を実現するために、活物質等の研究開発が盛んになされ、正極活物質としてはリチウム

ニッケル複合酸化物 LiNiO_2 も提案されている。

ところで、非水電解質電池の電極では、一部のものを除いては活物質の電気伝導度が悪いので、導電剤が使用される。

例えば、日本特開昭62-15761号公報には、導電剤としてアセチレンブラックを用いた非水電解質二次電池が記載されている。アセチレンブラックは比表面積は大きい集合した形態をとりやすく、アセチレンブラックと正極活物質との接触性はあまりよくないと考えられる。そのため、導電剤としてアセチレンブラックを用いた場合、充放電を繰り返すと容量の低下が大きい。

また、グラファイトを用いた場合は、アセチレンブラックに比べればサイクル特性を取り易いが、用いるグラファイトの量を多くしないと導電剤としての効果が発揮されにくく、高容量の電極が得られない。これは、グラファイトの比表面積が小さいので、多量に用いないと、導電剤と活物質との接触面が増えないためであろう。例えば、日本特開平1-105459号公報には、 LiMn_2O_4 及びグラファイトを主体とする正極と負極と非水電解液よりなり、上記 LiMn_2O_4 及びグラファイトの合計量中のグラファイト量が8~22重量%である非水電解液二次電池が開示されている。これはグラファイトを導電剤として使用する場合には、グラファイトを多量に添加しないと効果が発揮されないことを意味している。

また、日本特開平4-215252号公報には、非水電解質二次電池において、正極の導電剤として鱗片状黒鉛を用いることが開示されている。

一般的には、導電剤の量が多い方が活物質の有する性能を引き出しやすい。しかし、電極に導電剤を多く入れると単位体積中の活物質量が減ってしまい、その結果、電池としては容量が減ってしまう。

また、非水電解質二次電池は使用を重ねるごとに容量が減っていく劣化が起こる。この二次電池の劣化原因の一つに、電極中の活物質と導電剤との接触性が悪くなり、外部に電気が取り出せなくなることが考えられる。

従って、導電剤量をできるだけ少なくしつつ、且つ電極中の活物質と導電剤との接触性を良好に維持することが望ましい。

発明の開示

発明の目的

そこで、本発明の目的は、上記従来技術の問題点に鑑みて、放電容量及び充放電サイクル寿命等の充放電特性が改善された非水電解質電池用電極を提供することにある。

発明の概要

本発明者らは鋭意検討した結果、導電剤として粉碎処理された膨張化グラファイトを用いることにより、より少ない導電剤量で活物質の性能を引き出し得ることを見出し、本発明を完成した。

すなわち、本発明は、正極活物質、導電剤及び結合剤を少なくとも含む電極活物質層を有する非水電解質電池用電極であって、前記導電剤の少なくとも一部は粉碎処理された膨張化グラファイトである、非水電解質電池用電極である。

本発明において、粉碎処理された膨張化グラファイトの中心粒径は、 $0.1 \sim 40 \mu\text{m}$ であることが好ましい。

本発明において、電極活物質層において用いる導電剤量は、電極活物質層に対して $0.1 \sim 15$ 重量%が好ましい。

本発明において、正極活物質は、例えば、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 及び $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{M}_z\text{O}_2$ （ここで、 x は $0.8 <$

$x < 1.5$ 、 $y + z$ は $0.8 < y + z < 1.2$ 、 z は $0 \leq z < 0.35$ である。 M は、 Co 、 Mg 、 Ca 、 Sr 、 Al 、 Mn 及び Fe から選ばれる少なくとも 1 種の元素を表す。) からなる群から選ばれるリチウム複合酸化物である。

図面の簡単な説明

第 1 図は、実施例で用いられた充放電容量測定用セルの概略図である。

発明の詳細な説明

本発明の非水電解質電池用電極は、正極活物質、導電剤及び結合剤を少なくとも含む電極活物質層を有する。

本発明において、導電剤として粉碎処理された膨張化グラファイトを用いる。このため、本発明は、少ない導電剤量で効果が発揮されるという点に利点がある。

膨張化グラファイトの製造方法の例としては、「グラファイト層間化合物」(渡辺信淳編著、近代編集社)に示されている方法等がある。前記書籍には、膨張化グラファイトは天然鱗状グラファイト、熱分解グラファイト、キッシュグラファイトなどの粉末を濃硫酸、硝酸、セレン酸などの無機酸と、濃硝酸、過塩素酸、過塩素酸塩、過マンガン酸塩、重クロム酸塩、過酸化水素などの強酸化剤とで処理して、グラファイト層間化合物を生成させた後、水洗、乾燥し、数 $100^{\circ}C$ 以上での急激加熱処理などの工程を経て製造されるとある。このようにして膨張グラファイト粉末は急激加熱処理により著しく膨張し、ハニカム構造を示す。

膨張化グラファイトの粉碎は、下記のような方法で粉碎できることが示されている。例えば日本特開昭 61-127612 号公報には、膨張黒鉛の空隙内に液体を充填した状態、または該液体を凍結した状態で粉

砕する方法が提案されている。日本特開平 2-153810 号公報には、膨張黒鉛を液体中に分散させ、この液体中に超音波を作用させて粉碎する方法が提案されている。日本特開平 6-254422 号公報には、膨張黒鉛を液体中に分散させ、該液体中に球状もしくはロッド状のメディアを作用させて粉碎する方法が提案されている。日本特開平 8-217434 号公報には、膨張黒鉛を液体中に浸漬した後、該膨張黒鉛を粗粉碎して黒鉛スラリーを得て、該スラリーを回転式円盤状砥石を有する摩砕機によって粉碎する方法が提案されている。

また、日本特開平 9-35719 号公報には、アルカリマンガン電池で湿式摩砕処理した膨張黒鉛を使用した記載がある。同号公報では膨張黒鉛を導電剤としての役割と結着剤としての役割を持たせている。そして効果としては、膨張黒鉛の結着剤としての効果が示されている。

本発明では、膨張黒鉛を粉碎したものは導電剤としての役割を持たせ、結着剤は別に用いる。一次電池においては放電のみを行うが、二次電池においては充電、放電を行う必要がある。このような充放電を繰り返す電池では、活物質と導電剤の粒径の關係が、サイクル寿命に影響することが分かった。

日本特開昭 63-301460 号公報には、導電剤について、粒径が小さければ小さいほど効果があると記載されている。粒径が小さいものは比表面積が大きいので容量は出しやすいのだが、サイクル寿命は悪い。これは、充放電を繰り返すうちに導電剤同士の接触が悪くなるためと考えられる。

本発明において、粉碎処理された膨張化グラファイトの中心粒径は、 $0.1 \sim 40 \mu\text{m}$ であることが好ましく、 $0.1 \sim 20 \mu\text{m}$ が更に好ましい。ここで、中心粒径は、日機装社製マイクロトラックのようなレーザー粒度分布計を用いて測定され、50%である累積パーセント径をい

う。

導電剤の配合量は、活物質の粉体物性値により異なるが、乾燥塗膜中の 0.1 ~ 15 重量% が好ましく、1 ~ 10 重量% がより好ましい。0.1 重量% 未満では、導電性が不十分となり、容量低下を引き起こしやすい。一方、15 重量% を超えると、実質的に作用する活物質量が減り、やはり容量が低下しやすい。

本発明で用いられる正極活物質は、特に限定されるものではないが、具体的には、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 、 $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{M}_z\text{O}_2$ （ここで、 x は $0.8 < x < 1.5$ 、 $y + z$ は $0.8 < y + z < 1.2$ 、 z は $0 \leq z < 0.35$ である。M は、Co、Mg、Ca、Sr、Al、Mn 及び Fe から選ばれる少なくとも 1 種の元素を表す）等のリチウム複合酸化物が挙げられる。活物質の pH は 9 以上が好ましい。中でも LiNiO_2 、 $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{M}_z\text{O}_2$ は粉体 pH が強アルカリ性のため、膨張黒鉛の強酸性と馴染みがよい。

これらリチウム複合酸化物の中心粒径は、 $1.0 \sim 30.0 \mu\text{m}$ が好ましく、 $2.0 \sim 20.0 \mu\text{m}$ がより好ましい。粒度分布の中心粒径における半値幅は $2.0 \sim 10.0 \mu\text{m}$ が好ましい。また、活物質の中心粒径に対する導電剤の中心粒径の比は、 $1/10 \sim 3$ が好ましい。

本発明において結合剤としては、熱可塑性樹脂またはゴム弾性を有するポリマーを、一種または二種以上を混合して用いることができる。結合剤の例としては、フッ素系ポリマー、ポリビニルアルコール、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、再生セルロースジアセチルセルロース、ポリビニルクロリド、ポリビニルピロリドン、ポリエチレン、ポリプロピレン、EPDM、スルホン化 EPDM、SBR、ポリブタジエン、ポリエチレンオキシド等を挙げることができる。

これらの中でも含フッ素系ポリマーは、フッ素原子／炭素原子の原子

比が0.75以上1.5以下であるものが好ましく、0.75以上1.3以下であるものがさらに好ましい。この値が、1.5より大きい場合、電池の容量が充分には得られにくく、一方、0.75未満の場合、電解液に結合剤が溶解する傾向がある。

このような含フッ素系ポリマーとしては、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、フッ化ビニリデン-三フッ化エチレン共重合体、エチレン-テトラフルオロエチレン共重合体、プロピレン-テトラフルオロエチレン共重合体等が挙げられる。また主鎖の水素をアルキル基で置換した含フッ素系ポリマーも用いることができる。

これらの中でも選択溶解性を示す（電解液に対する溶解性が低く、溶解可能な溶媒がある）ものが好ましい。例えば、フッ化ビニリデン系ポリマーの場合、電解液に用いられるカーボネート系の溶媒等には溶解しにくい、N,N-ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドン等の溶剤には溶解可能である。

このような結合剤の配合量は、活物質や導電剤の比表面積、粒度、目的とする電極の強度等により異なるが、乾燥塗膜中の2~20重量%が好ましく、3~15重量%がより好ましい。

また、電極活物質合剤塗料用の溶剤としては、特に限定されることなく、一般の有機溶剤を使用することができる。具体的には、ヘキサン等の飽和炭化水素類、トルエン、キシレン等の芳香属炭化水素類、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール等のアルコール類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ジイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル類、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジエチルエーテル等のエーテル類、N,N-ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドン、N,N-ジメチルアセトアミド等のアミド類、エチレンクロライド、クロロ

ベンゼン等のハロゲン化炭化水素等の有機溶剤を挙げることができる。これらのなかでも、アミド系の溶剤が含フッ素系ポリマーを溶解可能なため好ましい。これらの溶剤は、単独でも2種以上の混合したものでも使用することができる。

電極活物質合剤塗料の製法としては、活物質、導電剤、結合剤及び溶剤等をハイパーミキサー等で混合することで作製できる。さらにこの塗料に超音波処理を施して分散してもよい。活物質と導電剤が均一化するように活物質と導電剤をオングミル等を用いて、事前に乾式処理を施してもよい。また、活物質と導電剤に結合剤溶液を加えて加圧ニーダー等を用いて混練し塗料としてもよい。

電極の集電体としては、構成された電池において化学変化を起こさない電子伝導体であれば何でもよいが、厚さ5～40 μm のアルミニウム箔、ステンレス箔、ニッケル箔等が使用できる。

この集電体上に、リバースロール法、ダイレクトロール法、ブレード法、ナイフ法、エクストルージョン法、カーテン法、グラビアロール法、バーコート法、ディップ法、キスコート法及びスクイズ法などの一般的によく知られた塗布法によって電極活物質合剤塗料を塗布する。なかでも、エクストルージョン法が好ましく、5～100 m/分の速度で塗布されるように、塗料の溶剤組成、乾燥条件を選定することにより、良好な塗布層の表面状態を得ることができる。

また塗布層の厚み、長さや巾は、最終的な電池の大きさにより決定される。塗布層の厚みは塗布後に、一般に採用されているカレンダー加工によって調整することが好ましい。その加工圧力は、0.2～1.0 t/cm、加工温度は、10～150℃が好ましい。

発明を実施するための形態

以下に実施例を挙げて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

[実施例 1]

活物質層を以下のように作製した。

P V D F 4 重量部を N M P 4 5 重量部に溶解し、結合剤溶液を作製した。活物質 9 0 重量部と導電剤 6 重量部と上記結合剤溶液とをハイパーミキサーにて混合して、活物質合剤塗料を得た。配合処方を表 1 に示す。

表 1

| 材 料 名 | 重量部 |
|--|-----|
| 活物質：L i C o O ₂ （中心粒径 7 . 5 μ m） セイミケミカル社製 C - 0 1 0 | 9 0 |
| 導電剤：特殊処理黒鉛（中心粒径 1 0 μ m） 中越黒鉛社製、膨張化グラファイト粉砕品 | 6 |
| 結合剤：ポリフッ化ビニリデン（P V D F） | 4 |
| 溶 剤：N - メチル - 2 - ピロリドン（N M P） | 4 5 |

得られた塗料を、ブレードコーターにてアルミニウム箔の集電体片面に塗布・乾燥した後、裏面に同一の塗料を塗布・乾燥した後、ローラープレス機で圧縮成型し、所定の大きさに切断して実施例 1 の電極を得た。

[実施例 2]

導電剤として中心粒径 1 0 μ m の特殊処理黒鉛（中越黒鉛社製）の代

わりに、中心粒径 $5\ \mu\text{m}$ の特殊処理黒鉛（中越黒鉛社製、膨張化グラファイト粉砕品）を使用した以外は実施例 1 と同様に操作して、実施例 2 の電極を得た。

〔実施例 3〕

導電剤として中心粒径 $10\ \mu\text{m}$ の特殊処理黒鉛（中越黒鉛社製）の代わりに、中心粒径 $20\ \mu\text{m}$ の特殊処理黒鉛（中越黒鉛社製、膨張化グラファイト粉砕品）を使用した以外は実施例 1 と同様に操作して、実施例 3 の電極を得た。

〔比較例 1〕

導電剤として中心粒径 $10\ \mu\text{m}$ の特殊処理黒鉛（中越黒鉛社製）の代わりに、中心粒径 $11\ \mu\text{m}$ の人造リン片状黒鉛 KS25（LONZA 社製）を使用した以外は実施例 1 と同様に操作して比較例 1 の電極を得た。

評価方法（電極特性）

実施例 1～3、比較例 1 の試料を、縦 $25\ \text{mm}$ 、横 $20\ \text{mm}$ に切断し、上端部を $5\ \text{mm}$ の幅で電極層を除去して $20\ \text{mm}$ 角の電極層を残した。電極層を除去した上端部にリードとしてステンレス線をスポット溶接し、この電極（作用極）を作成した。

第 1 図に示したように充放電容量測定用セルを作製し、下記のようにして充放電を行った。

すなわち第 1 図を参照して、ビーカー(1)中に、ステンレス線に接続したリチウム板を用いた一対の対極(4)と、同様の参照極(5)を有するルギン管(6)と、さらに両対極の中間に上記で作成した電極（作用極）(3)とを配置した。電解液(7)には、電解質塩として $1\ \text{mol/L}$ の過塩素酸リチウムをエチレンカーボネイトとジエチルカーボネイトの容積比 1 : 1 の混合溶媒に溶解したものを用い、ビーカー(1)及びルギン管

(6) をそれぞれシリコン栓(2)(8) で封じて測定用セルを作成した。

そしてこのセルに、6 mA の定電流で 3.0 V から 4.2 V (Potential vs. Li/Li⁺) までの範囲で充放電を 5 回繰り返して行い、1 回目の Li イオン放出及び吸蔵時の容量を測定し、初期容量とした。また、5 回目の容量も測定し、充放電サイクル特性とした。結果を表 2 に示す。

表 2

| | 充電容量 (mAh/g) | 放電容量 (mAh/g) | 5 回目放電容量 (mAh/g) |
|-------|-----------------|-----------------|---------------------|
| 実施例 1 | 141 | 135 | 130 |
| 実施例 2 | 144 | 137 | 133 |
| 実施例 3 | 137 | 130 | 125 |
| 比較例 1 | 118 | 110 | 100 |

表 2 より、実施例 1～3 の導電剤として膨張化グラファイト粉砕品を用いたものは、比較例 1 の通常の人造リン片状黒鉛を用いたものに対して、初期容量及びサイクル特性が向上した。

本発明は、その精神または主要な特徴から逸脱することなく、他のいろいろな形態で実施することができる。そのため、前述の実施例はあらゆる点で単なる例示にすぎず、限定的に解釈してはならない。さらに、請求の範囲の均等範囲に属する変更は、すべて本発明の範囲内のものである。

産業上の利用可能性

本発明によれば、導電剤として粉碎処理された膨張化グラファイトを用いるので、放電容量及び充放電サイクル寿命等の充放電特性に優れる非水電解質電池用電極が得られる。

請 求 の 範 囲

1. 正極活物質、導電剤及び結合剤を少なくとも含む電極活物質層を有する非水電解質電池用電極であって、前記導電剤の少なくとも一部は粉碎処理された膨張化グラファイトである、非水電解質電池用電極。

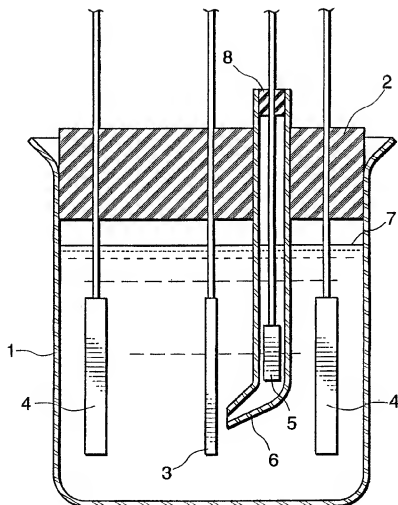
2. 粉碎処理された膨張化グラファイトの中心粒径は、 $0.1 \sim 40 \mu\text{m}$ である、請求の範囲第1項に記載の非水電解質電池用電極。

3. 電極活物質層における導電剤量は、 $0.1 \sim 15$ 重量%である、請求の範囲第1項に記載の非水電解質電池用電極。

4. 正極活物質が LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 、及び $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{M}_z\text{O}_2$ （ここで、 x は $0.8 < x < 1.5$ 、 $y+z$ は $0.8 < y+z < 1.2$ 、 z は $0 \leq z < 0.35$ である。 M は、 Co 、 Mg 、 Ca 、 Sr 、 Al 、 Mn 及び Fe から選ばれる少なくとも1種の元素を表す。）からなる群から選ばれる、請求の範囲第1項に記載の非水電解質電池用電極。

5. 請求の範囲第1～4項のうちのいずれか1項に記載の非水電解質二次電池用電極。

第 1 図



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/03640

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl.⁴ H01M4/62, 4/02, 4/04, 10/40

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl.⁴ H01M4/62, 4/02, 4/04, 10/40

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-1999

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-1999 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-1999

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

JOIS FILE 010, 011 「Bouchou」, 「Tanso, Gurafaito, Kokuen」 Nado
WPI/J (FILE 352) "expand(ed)", "graphite", "carbon" Nado

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|--|-----------------------|
| EX | JP, 11-25986, A (FDK Corp.), 29 January, 1999 (29. 01. 99), Claims 1, 3 ; Par. Nos. [0018], [0022], [0024], etc. (Family: none) | 1-5 |
| EX | JP, 10-255761, A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 25 September, 1990 (25. 09. 98), Claim 1 ; Par. Nos. [0005], [0007], etc. (Family: none) | 1-5 |
| EX | JP, 10-188993, A (Ricoh Co., Ltd.), 21 July, 1998 (21. 07. 98), Claims 1, 2, 7, 8 ; Par. Nos. [0007] to [0010], etc. (Family: none) | 1-5 |
| EX | JP, 9-129239, A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 16 May, 1997 (16. 05. 97), Claim 1 ; Par. No. [0006], etc. (Family: none) | 1, 2, 4, 5 |

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.
 ☐ See patent family annex.

| | |
|---|--|
| * Special categories of cited documents: | "I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention |
| "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance | "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone |
| "E" earlier document but published on or after the international filing date | "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art |
| "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) | "A" document member of the same patent family |
| "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means | |
| "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed | |

Date of the actual completion of the international search
31 August, 1999 (31. 08. 99)Date of mailing of the international search report
14 September, 1999 (14. 09. 99)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/03640

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|--|-----------------------|
| EX | JP, 9-180724, A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 11 July, 1997 (11. 07. 97), Claims 1, 2 ; Par. Nos. [0004], [0005], etc. (Family: none) | 1, 2, 4, 5 |
| X Y | JP, 8-167413, A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 25 June, 1996 (25. 06. 96), Claims 1 to 4, etc. (Family: none) | 1-3, 5 4 |
| X | JP, 4-28159, A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 30 January, 1992 (30. 01. 92), Claims 1, 3 ; page 2, upper right column, lines 9 to 15, etc. (Family: none) | 1, 3, 5 |
| X | JP, 2-252760, A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 11 October, 1990 (11. 10. 90), Claim 1 ; page 2, upper right column, line 18 to lower left column, line 14, etc. (Family: none) | 1, 3, 5 |
| X Y | JP, 63-307662, A (Toshiba Battery Co., Ltd.), 15 December, 1988 (15. 12. 88), Claims 1, 2 ; page 2, upper right column, lines 7 to 12, etc. (Family: none) | 1, 3, 5 4 |
| Y | JP, 9-237624, A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 9 September, 1997 (09. 09. 97), Claims 1, 2 ; Par. No. [0012], etc. (Family: none) | 4 |
| Y | JP, 9-180720, A (Murata Mfg. Co., Ltd.), 11 July, 1997 (11. 07. 97), Claims 1 to 3 ; Par. No. [0017], etc. (Family: none) | 4 |
| Y | JP, 9-129216, A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 16 May, 1997 (16. 05. 97), Par. No. [0005], etc. (Family: none) | 4 |
| Y | JP, 8-339796, A (Dainippon Printing Co., Ltd.), 24 December, 1996 (24. 12. 96), Claims 1, 4, etc. (& EP, 736918, A) | 4 |
| Y | JP, 4-215252, A (Sony Corp.), 6 August, 1992 (06. 08. 92), Claim 1 ; Par. No. [0012], etc. (Family: none) | 4 |
| A | JP, 8-217434, A (Mitsui Mining Co., Ltd.), 27 August, 1996 (27. 08. 96), Claims 1 to 4 ; Par. No. [0001], etc. (Family: none) | 1, 2 |
| A | JP, 6-254422, A (Nippon Kokuen Kogyo K.K.), 13 September, 1994 (13. 09. 94), Claims 1 to 6 ; Par. No. [0001], etc. (Family: none) | 1, 2 |

| | | | |
|--|--|--|--|
| 国際調査報告 | | 国際出願番号 PCT/J P 99/03640 | |
| A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) | | | |
| Int.Cl. ⁸ H 01 M 4/62, 4/02, 4/04, 10/40 | | | |
| B. 調査を行った分野 | | | |
| 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) | | | |
| Int.Cl. ⁸ H 01 M 4/62, 4/02, 4/04, 10/40 | | | |
| 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの | | | |
| 日本国実用新案 1926-1996 日本国公開実用新案公報 1971-1999 日本国登録実用新案公報 1994-1999 日本国実用新案登録公報 1996-1999 | | | |
| 国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語) J O I S FILE 010,011 「膨張」、「炭素、グラファイト、黒鉛」など W P I / J (FILE 352) "expand(od)", "graphite", "carbon" など | | | |
| C. 関連すると認められる文献 | | | |
| 引用文献の カテゴリ* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 | |
| E X | JP, 11-25986, A、(富士電気化学株式会社)、29.1月.1999(29.01.99) 請求項 1, 3、段落0018, 0022, 0024 など (ファミリーなし) | 1-5 | |
| E X | JP, 10-255761, A、(松下電器産業株式会社)、25.9月.1990(25.09.98) 請求項 1、段落0005, 0007 など (ファミリーなし) | 1-5 | |
| E X | JP, 10-188993, A、(株式会社リコー)、21.7月.1998(21.07.98) 請求項 1, 2, 7, 8、段落0007-0010 など (ファミリーなし) | 1-5 | |
| <input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。 | | | |
| * 引用文献のカテゴリ 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」国際出願日以前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主要の基礎となる出願 | | | |
| 国際調査を完了した日 31.08.99 | | 国際調査報告の発送日 14.09.99 | |
| 国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号 100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号 | | 特許庁審査官 (権限のある職員) 植 前 充 司 電話番号 03-3581-1101 内線 3477 | |

| C (続き). 関連すると認められる文献 | | |
|----------------------|--|------------------|
| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
| E X | JP, 9-129239, A, (松下電器産業株式会社), 16. 5月. 1997(16. 05. 97) 請求項 1、段落0006 など (ファミリーなし) | 1, 2, 4, 5 |
| E X | JP, 9-180724, A, (松下電器産業株式会社), 11. 7月. 1997(11. 07. 97) 請求項 1, 2、段落0004, 0005 など (ファミリーなし) | 1, 2, 4, 5 |
| X Y | JP, 8-167413, A, (松下電器産業株式会社), 25. 6月. 1996(25. 06. 96) 請求項 1-4 など (ファミリーなし) | 1-3, 5 4 |
| X | JP, 4-28159, A, (三洋電機株式会社), 30. 1月. 1992(30. 01. 92) 請求項 1, 3、第2頁右上欄第9-15行 など (ファミリーなし) | 1, 3, 5 |
| X | JP, 2-252760, A, (住友化学工業株式会社), 11. 10月. 1990(11. 10. 90) 請求項 1、第2頁右上欄第18行-同頁左下欄第14行 など (ファミリーなし) | 1, 3, 5 |
| X Y | JP, 63-307662, A, (東芝電池株式会社), 15. 12月. 1988(15. 12. 88) 請求項 1, 2、第2頁右上欄第7行-第12行 など (ファミリーなし) | 1, 3, 5 4 |
| Y | JP, 9-237624, A, (三洋電機株式会社), 9. 9月. 1997(09. 09. 97) 請求項 1, 2、段落0012 など (ファミリーなし) | 4 |
| Y | JP, 9-180720, A, (株式会社村田製作所), 11. 7月. 1997(11. 07. 97) 請求項 1-3、段落0017 など (ファミリーなし) | 4 |
| Y | JP, 9-129216, A, (富士写真フイルム株式会社), 16. 5月. 1997 (16. 05. 97)、段落0005 など (ファミリーなし) | 4 |
| Y | JP, 8-339796, A, (大日本印刷株式会社), 24. 12月. 1996(24. 12. 96) 請求項 1, 4 など (& EP, 736918, A) | 4 |
| Y | JP, 4-215252, A, (ソニー株式会社), 6. 8月. 1992(06. 08. 92) 請求項 1、段落0012 など (ファミリーなし) | 4 |
| A | JP, 8-217434, A, (三井鉱山化成株式会社), 27. 8月. 1996(27. 08. 96) 請求項 1-4、段落0001 など (ファミリーなし) | 1, 2 |
| A | JP, 6-254422, A, (日本黒鉛工業株式会社), 13. 9月. 1994(13. 09. 94) 請求項 1-6、段落0001 など (ファミリーなし) | 1, 2 |